Ueber

die Constitution der Tetrinsäure

und ihrer Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Robert Moscheles

aus Prag.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Ueber

die Constitution der Tetrinsäure

und ihrer Homologen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Hohen philosophischen Facultät

der kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Robert Moscheles

aus Prag.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0151

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Im Jahre 1880 beschrieb Demarçay[1]) eine Reihe von Verbindungen von säureartigem Charakter, die er durch aufeinanderfolgende Behandlung einfach alkylirter Acetessigäther mit Brom und alkoholischem Kali erhalten. Nach Demarçay's Ansicht, die sich jedoch bald als irrig erwies, sollte das niedrigste Glied dieser von ihm entdeckten Säurereihe die summarische Formel $C_4H_4O_2$ besitzen, von welcher er die Bezeichnung „Tetrinsäure" (acide tétrique) und entsprechende für die Homologen ableitete.

Pawlow, welcher Demarçay's Versuche wiederholte, veröffentlichte seine Beobachtungen 1883.[2]) Auf Grund seiner Analysen gab er der Tetrinsäure die abweichende Formel $C_5H_6O_3$; er fand ausserdem, dass die Umwandlung der bromirten, einfach alkylirten Acetessigäther in Tetrinsäuren schon bei längerem Aufbewahren vor sich geht und dieser Vorgang durch Erhitzen in geschlossenen Röhren auf 100° C. noch bedeutend beschleunigt wird. Er dachte sich die Bildung der Tetrinsäure durch Austritt des in der α-Stellung eingeführten Bromatomes mit dem Wasserstoffatom des benachbarten Alkyles:

$$CH_3-CO-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}Br-CH_3 = CH_3-CO-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}=CH_2 + BrH.$$

unter gleichzeitiger Verseifung durch den bei dem Processe frei werdenden Bromwasserstoff:

1) Ann. Chim. Phys. 5. 20. 433.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 1870 u. Compt. rend. 97. 99.

$$CH_2—CO—C(COOC_2H_5)=CH_2 + BrH = CH_3—CO—C(COOH)=CH_2 + BrC_2H_5.$$

Diese Ansicht, welche Fittig[1]) nach einer Notiz aus demselben Jahre zu theilen scheint, ist seither die bevorzugte geblieben, gegenüber einer anderen Auslegung des Bildungsvorganges dieser Säuren, welche von Wedel herrührt und der zu Folge er dieselben als Homologe der Succinylobernsteinsäure auffasst. Wedel[2]), der die Arbeit von Demarçay nicht gekannt, stützt seine Ansicht vorzugsweise auf die Bildung des Succinylobernsteinsäureäthers aus einfach bromirtem Acetessigäther durch Behandlung mit Natrium nach folgendem Vorgang:

$$\begin{array}{l} CH\,Br \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH\,Br \\ \| \\ COH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH———CH \\ \| \quad\quad \| \\ COH \quad\; COH \\ | \quad\quad | \\ CH———CH \\ | \quad\quad | \\ COOC_2H_5 \; COOC_2H_5 \end{array} + 2\,BrH$$

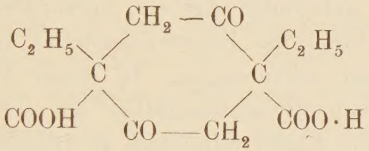
Dem entsprechend leitet er die Formel der aus einfach bromirtem Aethylacetessigäther durch Erhitzen auf 100° C. entstehenden „Aethylsuccinylobernsteinsäure“ ab.

$$\begin{array}{l} CH\,Br \\ \| \\ COC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH\,Br \\ \| \\ COC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH———CH \\ \| \quad\quad \| \\ COC_2H_5 \; COC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH———CH \\ | \quad\quad | \\ COOC_2H_5 \; COOC_2H_5 \end{array} + 2\,BrH$$

$$\begin{array}{l} CH———CH \\ \| \quad\quad \| \\ COC_2H_5 \; COC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ CH———CH \\ | \quad\quad | \\ COOC_2H_5 \; COOC_2H_5 \end{array} + 2BrH = \begin{array}{l} CH——CH \\ \| \quad\; \| \\ COC_2H_5 \; COC_2H_5 \\ | \quad\; | \\ CH——CH \\ | \quad\; | \\ COOH \; COOH \end{array} + 2BrC_2H_5.$$

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. 1939.
2) Ann. Chem. 219. 71.

Die Beurtheilung der von Wedel und Geuther für den Succinylobernsteinsäureäther aufgestellten Formel ist seither in erschöpfender Weise geliefert worden. Professor v. Baeyer[1]) bewies durch die Ueberführung des Dioxyterephtalsäureäthers in Succinylobernsteinsäureäther die Constitution desselben als Paradiketohexamethylendicarbonsäureäther. Bei Mitberücksichtigung der jetzt geläufigen Anschauung über die Constitution des Acetessigaethers und seiner Homologen wäre hiernach die Formel, welche Wedel seiner „Diathylsuccinylobernsteinsäure“ gegeben, in folgender Weise zu verändern.



Eine Entscheidung zwischen der Pawlow'schen und Wedel'schen Formel lag bisher nicht vor.

Bei der folgenden Untersuchung über die Constitution der Tetrinsäure handelte es sich vor allem darum, zu prüfen, welche von den beiden Formeln den Eigenschaften der Tetrinsäure und ihrer Homologen Genüge leistet und damit war der einzuschlagende Weg gegeben.

Zunächst unterzog ich die Ansicht von Fittig und Pawlow, welche die Tetrinsäure als α-Acetylacrylsäure auffassen, einer Prüfung. Der Aether der Säure musste nach dieser Anschauung die allgemeinen Eigenschaften der Ketone zeigen, vor allem sich mit Phenylhydrazin condensiren lassen.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 428.

Darstellung der Tetrinsäure.

Methylacetessigäther in Antheilen von 50 g wurde in einem kleinen Kölbchen unter Kühlung mit der theoretischen Menge Brom (56 g) tropfenweise und unter häufigem Umschütteln versetzt; dasselbe verschwindet sofort unter schliesslicher geringer Dunkelfärbung des Aethers und lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach dem Eintragen des Broms wird die Lösung wiederholt mit der gleichen Menge Wasser im Scheidetrichter gewaschen und ist es vorzuziehen, die beiden ersten Male Eiswasser zu verwenden, um einer Erhitzung des gebromten Aethers, hervorgerufen durch die lebhafte Absorbtion des Bromwasserstoffes von dem hinzugefügten Wasser vorzubeugen. In dieser Weise gereinigt, stellt der Brommethylacetessigäther ein schweres farbloses Oel dar, von die Augen reizendem an Bromaceton erinnerndem Geruche. Trocknen des Aethers ist nicht nöthig, er kann sofort weiter verarbeitet werden.

Nach wiederholter Darstellung der Tetrinsäure und ihrer Homologen hat sich ergeben, dass von dem zeitraubenden und umständlichen Einschmelzen, wie es Pawlow (l. c.) angibt, Abstand genommen werden kann; der gewaschene Aether wird in einem Becherglase, dessen Boden er in dünner Schicht bedeckt, in ein Wasserbad eingesenkt und dieses allmälig zum Sieden gebracht. Bereits nach kurzer Zeit beginnt sich der Inhalt des Glases dunkel zu färben, was als Zeichen für die beginnende Umsetzung angesehen werden kann. Nach 5—6 stündigem Erwärmen hat sich das Oel in einen festen Kristallkuchen von Tetrinsäure umgewandelt, welcher von einer die Augen und Schleimhäute heftig reizenden Mutterlauge durchsetzt ist. Von dieser abgesaugt und mit Benzol gewaschen, stellt die Tetrinsäure bereits eine schöne weisse Kristallmasse dar, die zur weiteren Reinigung aus Wasser umkristallisirt wird.

Die Mutterlauge scheidet nach weiterem Erwärmen noch eine geringe Menge missfarbiger Säure ab, die jedoch gleichfalls durch Umkristallisiren mit Thierkohle gereinigt werden kann.

Es gelang mir auf diese Weise 35—40% Tetrinsäure vom Gewichte des angewendeten Methylacetessigäthers zu gewinnen, was 40—45% der Theorie entspricht. Die von Pawlow angegebene beträchtlichere Ausbeute konnte ich trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen niemals erzielen.

Die Eigenschaften der Tetrinsäure, welche sie mit geringen Veränderungen mit ihren Homologen gemein hat, sollen der Uebersichtlichkeit halber, trotz wiederholter Anführung an anderen Orten nochmals Erwähnung finden.

Sie kristallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus Alkohol in starken triklinen Prismen von lebhaftem Glanze. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 189° C. Sie siedet unter Zersetzung bei 268—280° C.; ist leicht löslich im heissen Wasser, Alkohol und Aether, erheblich löslich in kaltem Wasser, kaum in Chloroform und Benzol. Mit Halogenwasserstoffsäuren erhitzt, verharzt sie bereits bei 110°—120° C. und zerfällt beim Schmelzen mit Kali glatt in Ameisensäure und Propionsäure. Bei der trockenen Destillation des tetrinsauren Silbers erhielt ich neben brenzlichen Produkten, Kohle und metallischem Silber, die unveränderte Säure.

Charakteristisch für alle Säuren dieser Reihe ist ihre Reaktion mit Eisenchlorid in wässeriger oder alkoholischer Lösung: rothe bis violette Färbung, die bei Säurezusatz verschwindet.

Das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid wird weiter unten besprochen.

Mit Brom bildet die Tetrinsäure entgegen den Angaben von Demarçay ein festes Substitutionsprodukt, die

Bromtetrinsäure.

Sie entsteht durch Einwirkung von Brom auf — in Chloroform vertheilte — Tetrinsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Ich erhielt stets ein festes Produkt in quantitativer Ausbeute. Die Bromtetrinsäure ist in Chloroform sehr leicht löslich und wurde durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung gereinigt; sie hinterbleibt nach dem Verdunsten des Chloroforms als weisse kristallinische Masse, welche sich allmälig zersetzt.

0·3155 g gaben 0·3055 g Br Ag

	Berechnet für $C_5H_4O_3Br$	Gefunden
Br	41·45	41·2 p. Ct.

Löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 75° C. In Wasser und wässrigen Alkalien in der Kälte unlöslich, zersetzt sich die Säure beim Kochen mit Wasser, wobei ich blos die Bildung von Tetrinsäure und eines nach Bromaceton riechenden Oeles beobachten konnte.

Ferner erwähne ich das bisher noch nicht beschriebene

Tetrinsäureamid.

Dasselbe wurde hergestellt durch vierstündiges Erhitzen von Tetrinsäure mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf 150° C. in zugeschmolzenen Röhren. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und wurde zur Reinigung wiederholt aus heissem Wasser umkristallisirt, wobei es in Form farbloser kleiner Blättchen ausfiel.

Die bei 110° C. getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0·2140 g Subst. 0·4185 g CO_2 u. 0·1255 g HO

II. 0·1455 g Subst. lieferten 0·0182 g Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_7NO_2$
	I.	II.	
C	53·3	—	53·1
H	6·5	—	6·2
N	—	12·5	12·4

Das Amid schmilzt bei 212° C., zeigt keine Eisenchloridreaktion, wird durch Alkalien vollständig zerstört und durch Salzsäure wieder in Tetrinsäure zurückverwandelt.

Tetrinsäureäthyläther.

Bereits Wedel[1]) hatte versucht, den Aether seiner „Diäthylsuccinylobernsteinsäure" durch Einleiten von Salzsäure in deren alkoholische Lösung zu gewinnen, jedoch ohne zufriedenstellendes Resultat. Ein gleicher Versuch mit der Tetrinsäure ergab ebenfalls eine nur geringe Ausbeute.

In die concentrirte alkoholische Lösung wurde bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet, nach kurzem Erwärmen das Einleiten abermals bis zur Sättigung wiederholt, nach 24 stündigem Stehenlassen mit einer gesättigten Sodalösung neutralisirt und mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen desselben hinterblieben einige Gramme eines schweren gelblichen Oeles, welches im Vacuum destillirt bei 180° C. unter einem Druck von 71 mm überging. In dieser Weise gereinigt, stellt der Tetrinsäureäther eine feste kristallinische Masse dar, welche bei 30° C. schmilzt, in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser nicht unerheblich löslich ist.

Die Analyse desselben lieferte folgende Zahlen:

0·261 g Subst. gaben 0·562 g Kohlenstoff u. 0.169 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_3$
C	58·73	59·15 p. Ct.
H	7·21	7·05 „

Mit Eisenchlorid gibt der Tetrinsäureäther keine Färbung. Mittelst alkoholischem Kali konnte aus demselben Tetrinsäure nicht wieder abgeschieden werden; leicht gelang die Verseifung durch Einwirkung concentrirter Halogenwasserstoffsäuren in der Wärme.

1) Ann. Chem. 219. 114.

Versuche, den Tetrinsäureäther mit Phenylhydrazin zu condensiren, blieben trotz mannigfach abgeänderter Bedingungen stets ohne Erfolg.

Damit ist die Annahme einer Ketogruppe im Tetrinsäureäther und folglich die Pawlow'sche Ansicht ausgeschlossen.

Zur Prüfung der Wedel'schen Ansicht wurde der Aether zunächst mit Ammoniumacetat geschmolzen, in der Erwartung, ein analoges Produkt zu erhalten, wie v. Baeyer[1]) ein solches aus dem Succinylobernsteinsäureäther darstellte. Dieser Versuch ergab ein vollständig negatives Resultat.

Ferner versuchte ich die von S. Levy[2]) für den Succinylobernsteinsäureäther ausgearbeitete Reaktion auf die Tetrinsäure anzuwenden.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Tetrinsäure ist bereits von Demarçay, eingehender von Pawlow[3]) untersucht worden. In Uebereinstimmung mit den Angaben des letzteren erhielt ich aus Tetrinsäure und Pentinsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Gemenge von Chlorverbindungen, welche sich durch fraktionirte Destillation nicht trennen liessen.

Die Hauptfraktion des aus Pentinsäure erhaltenen Productes führte bei der Chlorbestimmung zu einem Ergebniss, welches annähernd auf die Formel $C_6H_7OCl_3$ stimmte:

0·2503 g Substanz gaben 0·5220 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7OCl_3$
Cl	51·58	52·5 p. Ct.

Diese Körper verhalten sich jedoch durchaus nicht wie Säurechloride. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig und werden

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 429.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21. 1463.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16. R 182.

beim Kochen mit Alkalien nicht gelöst, wie bereits Pawlow gefunden. Die Reaktion, welche der Ueberführung von Succinylobernsteinsäureäther in Dihydrodichlorterephtalsäure nach S. Levy entsprochen hätte, erwies sich demnach als undurchführbar.

Aus dem bisher angeführten ist ersichtlich, dass die Tetrinsäure und ihr Aether in keiner Weise ein Verhalten zeigen, welches berechtigen würde, sie nach Fittig und Pawlow als α-Acetylacrylsäure oder nach Wedel als Methylsuccinylobernsteinsäure zu bezeichnen.

Nach diesen negativen Resultaten war es geboten, in der weiteren Untersuchung einen Weg einzuschlagen, welcher sich auf die Ueberlegung stützte, diejenigen Atome beziehungsweise Gruppen zu ermitteln, welche bei der Bildung der Tetrinsäure und deren Homologen betheiligt sind.

Im Folgenden beschreibe ich eine Anzahl von Versuchen, welche zu diesem Zweck mit verschiedenen Körpern ausgeführt wurden, die in gewisser naher Beziehung zum Acetessigäther stehen.

Acetylmalonsäureäther (aus Natriumacetessigäther und Chlorkohlensäureäther Sdp. 163° C. bei 70 mm) lieferte ebenso wie der

Benzoylacetessigäther (aus Natriumacetessigäther und Benzoylchlorid Sdp. 176° C. bei 18 mm) nach dem bei der Tetrinsäure angegebenen Verfahren keine Säure.

In der α-Stellung monoalkylirte Acetessigäther liefern sämmtlich tetrinsäureartige Verbindungen. Bereits Demarçay beschreibt einige derselben, welche in der α-Stellung sowohl primäre als secundäre Alkyle enthalten.

Ein Versuch ein Homologes des Acetessigäthers mit in der α-Stellung eingeführtem tertiären Radical (Tertiärbutyl) herzustellen durch Condensation von Natriumacetessigäther

mit Tertiärbutylbromid scheiterte an der Labilität letzterer Verbindung, welche eine grössere Neigung zeigt, unter Abspaltung von Bromwasserstoff in Isobutylen überzugehen, als ihr Bromatom mit dem Natrium des Acetessigäthers austauschend Tertiärbutylacetessigäther zu liefern.[1])

Aus dem Acetylbernsteinsäureäther (19 g) erhielt ich nach dem bei der Tetrinsäure angegebenen Verfahren (7 g)

Carboxytetrinsäuremonoäthyläther,

dessen Darstellung Demarçay nach seinem Verfahren vergeblich versuchte.

Der Aether ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und kristallisirt aus Benzol in farblosen Blättchen; er schmilzt bei 95° C. und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·1905 g Subst. gaben 0·359 g Kohlensäure u. 0·0955 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_8 H_{10} O_5$
C	51·4	51.6 p. Ct.
H	5·56	5·3 „

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali gelang es, die Carboxytetrinsäure abzuscheiden, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether und Benzol schwerer löslich ist, und aus Essigäther beim Verdunsten in derben, kleinen Tafeln kristallisirt; leider gelang es nicht, die so erhaltene kleine Menge Säure in analysenreinem Zustand zu gewinnen.

Benzylacetessigäther (Sdp. 165 — 167° C. bei 18^{mm})[2]) lieferte beim Erhitzen seines Monobromproduktes in guter Ausbeute

1) Eine analoge Thatsache erwähnt V. Meyer bezüglich der Synthesen mittels des Malonsäureäthers (v. Ann. Chem. 224. 224).

2) Die bei der Destillation des Aethers zurückbleibenden Antheile, welche bei 180° C. (18^{mm} Druck) noch nicht übergingen, er-

Phenyltetrinsäure.

Dieselbe wurde durch wiederholtes Umkristallisiren aus absolutem Alkohol rein erhalten.

Bei der Verbrennung gaben:

0·1885 g Substanz 0·4790 g Kohlensäure und 0·985 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5O_3$. (C_6H_5)
C	69·3	69·5 p. Ct.
H	5·8	5·3 „

Die Säure ist in kaltem Wasser, Benzol, Chloroform kaum löslich, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Sie ist farblos und in reinem Zustand vollständig geruchlos und schmilzt bei 168° C.

Sie ist weit beständiger als ihre Homologen aus der Fettreihe; mit concentrirter Salzsäure auf 170° C. erhitzt bleibt sie grösstentheils unverändert.

Ihre Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht löslich. Mit Eisenchlorid gibt sie in wässrig alkoholischer Lösung eine violettrothe Färbung. Das Silbersalz fällt aus der neutralen Lösung der Säure bei Zusatz von Silbernitrat allmälig in farblosen lichtbeständigen Nadeln aus.

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung gelingt es kaum, eine geringe Menge der Säure zu ätherifiziren.

---

starrten nach einiger Zeit zu einem Gemenge grosser derber Kristalle von Dibenzylacetessigäther.

0·1865 g Substanz gaben 0·5265 g Kohlensäure und 0·1205 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_3$
C	76·94	77·42 p. Ct.
H	7·2	7·1 „

Der Aether ist in Alkohol, Benzol und Aether sehr leicht löslich, kristallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln allmälig in grossen derben, farblosen Kristallen, die bei 58° C. schmelzen. Mit alkoholischem Kali verseift er sich zu Dibenzylessigsäure vom Schmelzpunkt 89° C.

In der α-Stellung *dialkylirte Acetessigäther* geben bei der öfters angeführten Behandlungsweise keine analogen Produkte, wie mich ein Versuch mit dem Dimethylacetessigäther gelehrt hat.

Aus Propiopropionsäureäther haben bereits Hautzsch und O. Wohlbrück die Säure $C_6H_8O_3$ [1]) hergestellt. Ich habe den Versuch wiederholt und deren Angaben bestätigt gefunden.

Aus der Bildung dieser Säure ist ersichtlich, dass die Wasserstoffatome des γ-Kohlenstoffatomes theilweise substituirt sein dürfen; sind dagegen sämmtliche Wasserstoffatome des γ-Kohlenstoffatomes durch andere Elemente oder Gruppen vertreten, so tritt keine Tetrinsäurebildung mehr ein, wie ich mich durch Versuche mit dem α-methylirten Benzoylessigäther

$$C_6H_5 - CO - \overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H - COOC_2H_5$$

sowie dem Wislicenus'schen Oxalylpropionsäureäther

$$\overset{\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{|}}{C}O - \underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}H - COOC_2H_5$$

überzeugte.

Ein sicherer Schluss auf die Constitution der Tetrinsäure war aus diesen Versuchsergebnissen nicht zu ziehen; das Resultat ist nur, dass im Acetessigäther zur Bildung tetrinsäureartiger Verbindungen ein und zwar nur ein Alkyl in der α-Stellung erforderlich ist, während das andere Wasserstoffatom disponibel bleiben muss. In gleicher Weise müssen am γ-Kohlenstoffatom die Wasserstoffatome wenigstens theilweise intakt sein.

Das Verhalten des Benzoylessigäthers nnd Acetylmalonsäureäthers lässt sich vielleicht aus einem Eintritt des Brom-

1) Ber. der deutsch. chem. Ges. 20. 1322.

atomes am α-Kohlenstoffatom statt in der γ-Stellung erklären: möglicherweise aber konnte auch im Methylacetessigäther eines der Wasserstoffatome der am α-Kohlenstoff befindlichen Methylgruppe wesentlich an der Tetrinsäurebildung betheiligt sein.

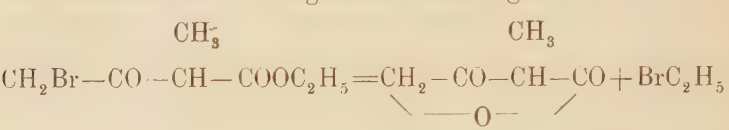
Auch über die Funktionen der drei Sauerstoffatome, welche nach der Formel $C_5H_6O_3$ im Tetrinsäuremolekül enthalten sind, konnte ich aus meinen Versuchen keine sicheren Anhaltspunkte gewinnen. Am wahrscheinlichsten war von vornherein die Annahme, dass zwei derselben einer Carboxylgruppe angehörten. Das dritte konnte alsdann kein Ketonsauerstoff sein, da ich gefunden hatte, dass der Aether kein Phenylhydrazinderivat liefert (s. oben). Um zu untersuchen, ob dasselbe einem Hydroxyl angehöre, erhitzte ich Tetrinsäureäthyläther mit überschüssigem Acetylchlorid eine Stunde auf 120° C. Nach dem Waschen des Produktes mit Sodalösung kristallisirte dasselbe in Nadeln, welche bei 30° C. schmolzen und bei der Analyse als unveränderter Tetrinsäureäther erkannt wurden.

0·2448 g Substanz gaben 0·5335 g Kohlensäure u. 0·1600 g H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{10}O_3$
C	59·43	59·13 p. Ct.
H	7·27	7·04 „

Da endlich nach der Bildungsreaktion das dritte Sauerstoffatom nicht wohl einer furfuranartigen Bindung angehören konnte, wurde ich darauf geführt, dass vielleicht die Annahme einer Carboxylgruppe als Grund der sauren Eigenschaften der Tetrinsäure unrichtig sein möchte. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme durch die schon von Demarçay und später von Pawlow beobachtete, von mir bestätigt gefundene Widerstandsfähigkeit des sogenannten Tetrinsäurechlorids gegen Alkalien, welche einem Säurechloride nicht zukommen konnte; ferner durch das bereits angeführte Ergebnis der Destillation des tetrinsauren Silbers.

In diesem Falle lag es am nächsten, den Säurecharakter auf ein (phenolartiges) Hydroxyl, resp. auf eine zwischen zwei Carbonylgruppen befindliche CH-Gruppe zurückzuführen. Die Bildung von Tetrinsäure aus gebromtem Methylacetessigäther unter Abspaltung von Bromäthyl würde sich alsdann am einfachsten in der folgenden Weise ergeben:



Es ist dies die gleiche Formulirung, zu welcher Michaël[1]) auf Grund theoretischer Betrachtungen gelangt ist. Wenn die in dieser Formel enthaltene $>CH-CO-$ Gruppe bei der Aetherification sich in $>C=C(OH)-$ umlagert, erklärt es sich leicht, dass die Aether mit Phenylhydrazin nicht reagiren. Dagegen war zu erwarten, dass die Säure selbst sich mit Phenylhydrazin condensiren würde. Dies ist in der That der Fall.

Pentinsäurephenylhydrazid.

Wird Pentinsäure mit essigsaurem Phenylhydrazin 12 Stunden in verdünnter essigsaurer Lösung stehen gelassen, so scheidet sich ein gelbliches Oel ab, das sich beim Erwärmen wieder löst und beim Abkühlen in gelblich weissen Blättchen ausfällt.

Die Analyse ergab, dass die beiden Körper unter Austritt von einem Molekül Wasser sich vereinigt hatten.

I. 0·2135 g Substanz gaben 0·5180 g Kohlensäure u. 0·1310 g Wasser.

II. 0·2135 g Substanz gaben 0·0275 g Stickstoff.

1) Journ. für prakt. Chem. N. F. 37. 503. Michaëls Abhandlung erschien, nachdem der grösste Theil vorliegender Arbeit bereits ausgeführt war.

	Gefunden		Berechnet für $(C_6H_8O_2)N_2HC_6H_5$
	I	II	
C	66·18	—	66·05 p. Ct.
H	6·6	—	6·4 „
N	—	12·9	12·8 „

Das Pentinsäurephenylhydrazid ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig und schmilzt bei 152° C. Es zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalien und Salzsäure, im letzteren Falle unter Blaufärbung.

Oxim der Pentinsäure.

Wird Pentinsäure zu einer vorsichtig mit Na_2CO_3 neutralisirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zugegeben und nach 24 stündigem Stehen die Lösung allmälig am Wasserbade concentrirt, so scheidet sich ein farbloses Oel aus, welches nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt. Diese Kristalle sind in Wasser ziemlich löslich, zeigen keine Färbung mit Eisenchlorid, sondern reduziren dasselbe sofort unter Bildung eines weissen harzigen Niederschlages, der Luft ausgesetzt zersetzen sie sich vollständig unter Rückbildung reiner Pentinsäure.

Es kann kaum ein Zweifel bestehen, dass diese wenig beständige Verbindung ein Oxim der Pentinsäure vorstellt.

Aus der angenommenen Tetrinsäureformel ergibt sich ferner, dass die Aetherification auch durch Behandlung der Säuren mit alkoholischem Natriumäthylat und Alkyljodiden sich müsste durchführen lassen. In der That lieferte diese Methode die Aether in besserer — wenn auch keineswegs der theoretischen sich nähernder — Ausbeute.

30 g Pentinsäure wurden mit einer Lösung von 5·1 g Natrium in 50 g Alkohol unter Zusatz von 25 g Bromäthyl 24 Stunden lang am Wasserbade erhitzt. Die sich zunächst bildende Natriumverbindung löste sich beim Erwärmen wieder und hierauf begann die Ausscheidung von Bromnatrium.

Zur Abscheidung des Aethers wurde der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt, der Rückstand mit wenig Wasser versetzt und die neutrale Lösung mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen desselben wurde das dickflüssige Oel, welches zurückblieb, im Vacuum destillirt, wobei 8 g fast constant bei 185° C. unter einem Druck von 25 mm übergingen neben geringen Rückständen.

Aus der mit Aether extrahirten Lösung, wurden nach dem Ansäuren und abermaliger Extraction 19 g unveränderter Pentinsäure wiedergewonnen.

Der auf diese Weise hergestellte Pentinsäureäther war ein farbloses schwer bewegliches Oel, leicht löslich in Alkohol und Aether, das in der Kältemischung nicht erstarrte und mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gab. Durch alkoholisches Kali konnte er nicht verseift werden, leicht mit Halogenwasserstoffsäuren. Auch liess er sich mit Phenylhydrazin nicht condensiren, kurz, er erwies sich als völlig identisch mit dem nach der früheren Methode aus Säure, Alkohol und Salzsäure erhaltenen Aether. In dem Verhalten desselben gegen Alkalien fand die in der aufgestellten Formel vorhandene Laktonbindung eine Bestätigung: er löst sich beim anhaltenden Kochen in Natronlauge vollständig auf — rascher beim Zusatz einer geringen Menge Alkohol — ohne alsdann beim Erkalten wieder auszufallen. Neutralisirt man nun mit verdünnter Schwefelsäure, so wird der Aether unverändert wieder ausgefällt; derselbe wurde durch die mittelst Salzsäure bewirkte Verseifung zu Pentinsäure identifizirt.

Die beschriebene Spaltung der Laktonbindung geht ziemlich schwierig von statten, blosses Auflösen des Aethers in alkoholischem Kali genügt zur Erreichung des gleichen Zieles durchaus nicht. Diese Beständigkeit des Laktones macht es wahrscheinlich, dass auch in den in wässriger Lösung gebildeten Salzen dieser Säure keine Sprengung des Laktonringes vorliegt.

Während wie bereits angeführt, die Aether nicht mit Säurechloriden reagiren, können Verbindungen der Säuren selbst mit Acetyl resp. Benzoyl leicht erhalten werden.

Ich beschreibe im Folgenden die Darstellung der

Benzoyl-phenyl-tetrinsäure.

5 g Phenyltetrinsäure wurden in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat (0·6 g Natrium enthaltend) gelöst und mit 3·3 g Benzoylchlorid versetzt. Es begann sofort unter merklicher Erwärmung die Abscheidung von Chlornatrium, worauf noch kurze Zeit zur Beendigung der Reaktion am Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich die Benzoylverbindung als ein farbloses bald kristallinisch erstarrendes Oel abschied. Dieselbe wurde der neutralen Lösung durch wiederholte Extraktion mit Aether, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, entzogen. Nach dem Verjagen desselben hinterblieb eine kleinkristallinische weisse Masse, stark mit Benzoesäureäther verunreinigt, von dem sie durch Waschen mit Aether leicht befreit werden konnte.

Zur Reinigung wurde sie wiederholt aus absolutem Alkohol umkristallisirt.

0·2053 g Subst. gaben 0·5510 Kohlensäure u. 0·0915 g H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_4$
C	73·2	73·5 p. Ct.
H	4·9	4·8 „

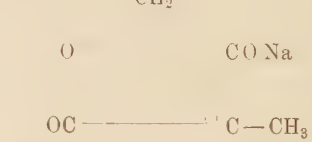
Die Benzoylphenyltetrinsäure ist in Wasser unlöslich, schwer in Aether, leicht löslich in Alkohol und kristallisirt aus diesem, je nach der Concentration desselben und der Lösung in grossen Blättchen oder feinen verzweigten Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 110° C. Ihre alkoholische Lösung zeigt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion; durch alkoholisches Kali wird sie leicht verseift.

Die Bildung der beschriebenen Verbindungen und deren voraussichtliche Zusammensetzung ergiebt sich nun aus folgender Ueberlegung.

Nach den Untersuchungen von Prof. v. Baeyer[1]) ist bekannt, dass das Phlocoglucin sowie der Succinylobernsteinsäureäther[2]) ein verschiedenes Verhalten zeigen, je nach der Natur der auf sie einwirkenden Reagentien.[3]) Er zog den Schluss, dass der Succinylobernsteinsäureäther in seiner Natrium- und Acetylverbindung den Sauerstoff in Form einer Hydroxylgruppe enthält, während dahingestellt bleibt, ob der freie Aether in dieser Beziehung eine gleiche Constitution besitzt.

Dem entsprechend ist die Tetrinsäure als Abkömmling einer β-Ketonsäure — ein durch Laktonbindung entstandenes ringförmiges Gebilde vorstellend — mit dem Succinylobernsteinsäureäther und den anderen vergleichbar, d. h. sie tritt in ihren Derivaten in zwei verschiedenen Formen auf.

In ihrer Natriumverbindung ist sie das Lakton einer α-Methyl β-γ Di-Oxy-crotonsäure, entsprechend der tertiären Form des Succinylobernsteinsäureäthers

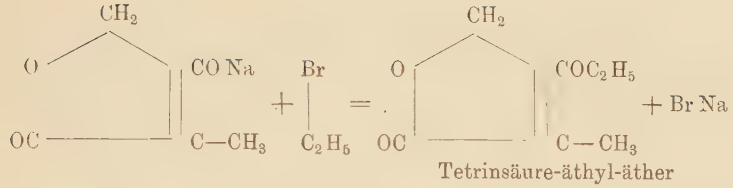


davon leiten sich der Aether und die Benzoylverbindung in folgender Weise ab:

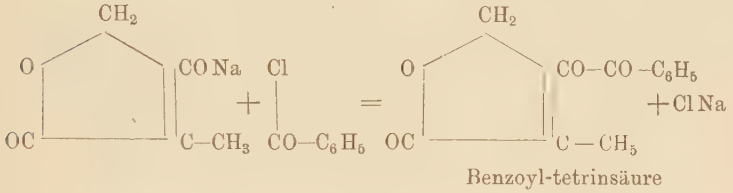
1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 162.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19. 428.

3) Ein ähnlicher Fall liegt im p. Diketohexamethylentetracarbonsäureäther von Nef vor. (Ann. Chem. 237. 30.)

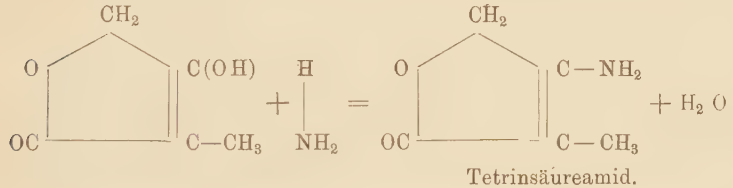


Tetrinsäure-äthyl-äther



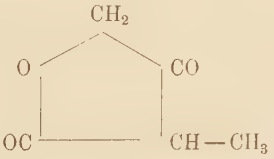
Benzoyl-tetrinsäure

Dieser Form entspricht wahrscheinlich auch das Tetrinsäureamid

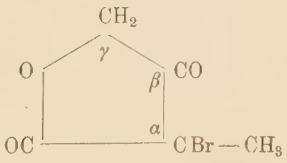


Tetrinsäureamid.

Die übrigen Verbindungen sind als Derivate eines Laktones der α-Methyl γ-Oxyacetessigsäure aufzufassen, entsprechend der secundären Form des Succinylobernsteinsäureäthers.



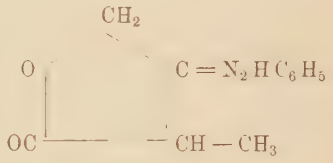
Bromtetrinsäure



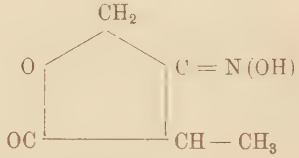
*

Zur Annahme dieser Formel für die Bromtetrinsäure glaube ich mich durch ihre Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien berechtigt. Das in der α-Stellung eingetretene Bratom beraubte die Tetrinsäure ihrer Umsetzungsfähigkeit in die tertiäre alkalilösliche Form.

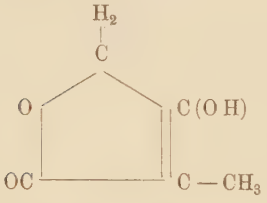
Tetrinsäurephenylhydrazid

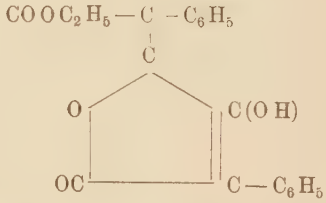


Tetrinsäureoxim



Eine weitere Stütze für die Auffassung der Tetrinsäure und ihrer Homologen als Hydroxy- beziehungsweise Ketolakton bietet ein Vergleich derselben mit der Vulpinsäure von Spiegel.[1])





Derselbe leitet die sauren Eigenschaften der Vulpinsäure gleichfalls von dem Hydroxyl ab, das an demselben Laktonring in der β-Stellung zur CO — O-Gruppe sitzt.

Es scheint bei diesen Verbindungen das Bestreben vorzuliegen, die Ketogruppe in ein tertiäres Hydroxyl umzu-

1) Ann. 219. 1.

wandeln, entgegen den Beobachtungen am Succinylobernsteinsäureäther, welcher eine grössere Reaktionsfähigkeit solchen Reagentien gegenüber zeigt, welche seine Natur als Ketonsäureäther voraussetzen.

Spiegel verspricht sich von der Erweiterung der Kenntnisse über die Natur der Laktone eine Festigung seiner Ansicht über die Constitution der Vulpinsäure und ist die Tetrinsäure nach dieser Untersuchung wohl berechtigt, seine Erwartungen zu erfüllen.